

⑤

Int. Cl. 2:

C 01 B 25-18

⑩ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 25 11 345 A1

⑪

Offenlegungsschrift 25 11 345

⑫

Aktenzeichen:

P 25 11 345.5-41

⑬

Anmeldestag:

14. 3. 75

⑭

Offenlegungstag:

25. 9. 75

⑯

Unionspriorität:

⑰ ⑱ ⑲

19. 3. 74 Frankreich 7409158

⑳

Bezeichnung:

Verfahren zur Reinigung von Phosphorsäure

㉑

Anmelder:

Azote et Produits Chimiques S.A., Toulouse (Frankreich)

㉒

Vertreter:

Beetz sen., R., Dipl.-Ing.; Lamprecht, K., Dipl.-Ing.; Beetz jun., R., Dr.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

㉓

Erfinder:

Villard, Alexandre, Saint-Etiennedu-Rouvray (Frankreich)

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

Patentanwälte
Dipl.-Ing. R. BEETZ sen.
Dipl.-Ing. K. LAMPRECHT
Dr.-Ing. R. BEETZ Jr.

8 München 22, Steinsdorferstr. 10
Tel. (089) 227201/227244/295910
Telegr. Alipatent München
Telex 522048

2511345

500-23.923P

14. 3. 1975

Azote et Produits Chimiques S.A., TOULOUSE (Frankreich)

Verfahren zur Reinigung von Phosphorsäure

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Reinigung von auf nassen Wege erhaltener Phosphorsäure, die allgemein als "Rohsäure" (acide vert) bezeichnet wird.

Unter auf nassen Wege erhaltener Phosphorsäure wird die durch Angriff von Schwefelsäure auf ein natürliches Phosphat und anschließende Abtrennung des Calciumsulfats erhaltene Säure bezeichnet. Es ist bekannt, daß diese Säure zahlreiche Verunreinigungen (anionische: SO_4^{2-} , F^- ; metallische: Ca, Mg, Fe, Al, As, Pb, Cu sowie kolloidale Kieselsäure) enthält. Die metallischen Verunreinigungen sind besonders störend, da sie im Verlauf der Lagerung zu Fällungen führen. Auf der anderen Seite bilden sie im alkalischen oder ammoniakalischen Milieu gelatineartige Niederschläge von Phosphaten, die trübe Lösungen ergeben

500-248-All.-SFBk

509839/0731

und die Filter verstopfen. Darüber hinaus müssen anionische und metallische Verunreinigungen für die Herstellung von Phosphaten entfernt werden, die zur menschlichen oder tierischen Ernährung sowie für Detergentien bestimmt sind.

Zur Reinigung von Phosphorsäure wurden zahlreiche Verfahren angegeben. Nach einem dieser Verfahren wird die Phosphorsäure mit einer alkalischen Base wie Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Ammoniak teilweise neutralisiert, um die metallischen Verunreinigungen in Form von Phosphaten auszufällen. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß mit ihm die Entfernung von Sulfationen nicht möglich ist. Zu ihrer Entfernung muß daher als weiterer Reinigungsschritt die Ausfällung mit einem Barium- oder ggf. Calciumsalz angeschlossen werden.

Zur Reinigung von Phosphorsäure wurde ferner ein Verfahren angegeben, das auf der Gegenstromextraktion mit einem organischen Lösungsmittel beruht. Das Verfahren hat allerdings den Nachteil, daß die Verwendung großer Lösungsmittelmengen kostspielig ist. Darüber hinaus erlaubt auch dieses Verfahren keine Abtrennung der Sulfationen, da die Schwefelsäure wie die Phosphorsäure extrahiert wird. Die kolloidale Kieselsäure muß in bestimmten Fällen durch getrennte Flokkulation entfernt werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Reinigung von Phosphorsäure anzugeben, das auf relativ einfache Weise den Gehalt an darin enthaltenen Verunreinigungen einschließlich Sulfaten auf etwa 1/10 oder weniger des ursprünglichen Gehalts herabzusetzen erlaubt.

Die Aufgabe wird erfindungsg mäß durch ein Reinigungsverfahren für auf nassem Wege erhaltene Phosphorsäure gelöst, das folgende Schritte aufweist:

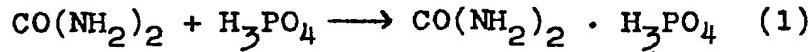
1. Stufe: Umsetzung der auf nassem Wege erhaltenen Phosphorsäure mit Harnstoff, Ausfällung des Harnstoff-phosphats und dessen Abtrennung von den Mutterlaugen sowie

2. Stufe: Umsetzung des Harnstoff-phosphats mit Salpetersäure, Ausfällung des Harnstoff-nitrats und dessen Abtrennung von der gereinigten Phosphorsäure.

Die Herstellung des Harnstoff-phosphats ist seit langem bekannt und beispielsweise in der US-PS 1 149 924 beschrieben.

Zur Herstellung des Harnstoff-phosphats wird die auf nassem Wege erhaltene Phosphorsäure, im folgenden kurz als Phosphorsäure bezeichnet, mit Harnstoff umgesetzt und das Harnstoff-phosphat durch Auskristallisieren vom Reaktionsgemisch abgetrennt.

Die Bildungsreaktion des Harnstoff-phosphats:



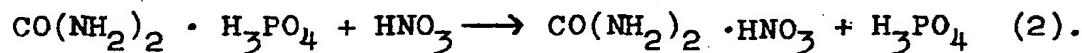
ist exotherm. Da die Löslichkeit des Harnstoff-phosphats mit der Temperatur steigt, kann die Kristallisationsausbeute durch Abkühlen des Reaktionsgemisches gesteigert werden. Die Kristallisation wird dabei vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 0 und 25 °C vorgenommen, insbesondere zwischen 15 und 20 °C. Für die Kristallisation könnten selbstverständlich auch niedrigere Temperatur n

herang zogen werden, die Kühlung wird in diesen Fällen jedoch kostspieliger. Nach der Kristallisation wird das Harnstoff-phosphat durch Filtration, Absaugen oder Zentrifugieren von den Mutterlaugen abgetrennt. Eine Fraktion der Mutterlaugen wird vorzugsweise in das Reaktionsgemisch zurückgeführt, um in diesem eine für eine wirksame Rührung günstige Dünngflüssigkeit aufrechtzuerhalten. Im einzelnen wird dabei soviel Mutterlauge zurückgeführt, daß das Gewichtsverhältnis zwischen Mutterlaugen und Phosphorsäure im Reaktionsgemisch zwischen 0,5 und 2,5 liegt, vorzugsweise zwischen 1,5 und 2,0. Das nach der Kristallisation erhaltene Harnstoff-phosphat wird anschließend gewaschen. Dabei wird vorzugsweise eine gesättigte Phosphatlösung verwendet, die aus einem vorhergehenden Verfahrensschritt stammt. Die nach der Abtrennung des Harnstoff-phosphats erhaltenen Mutterlaugen enthalten den Hauptteil der Verunreinigungen (SO_4^{2-} , F^- , Fe , Al) der ursprünglichen Phosphorsäure, eine gewisse Menge P_2O_5 sowie Harnstoff-Stickstoff. Zur Vermeidung von Verlusten werden sie vorzugsweise zur Herstellung flüssiger oder fester Düngemittel eingesetzt.

Das erhaltene Harnstoff-phosphat kann unmittelbar darauf zur Herstellung gereinigter Phosphorsäure mit Salpetersäure umgesetzt werden. Da jedoch das Harnstoff-phosphat sehr viel leichter als Phosphorsäure zu lagern und transportieren ist, stellt es in vielen Fällen einen Vorteil dar, das Harnstoff-phosphat zu lagern und zu transportieren und die Phosphorsäure erst dann und an den Orten herzustellen, wo sie verwendet werden soll. Die günstige Lagermöglichkeit des Harnstoff-phosphats macht das Verfahren sehr flexibel und anpassungsfähig; die Verfahrensprodukte haben entsprechend zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten, beispielsweise für flüssige Düngemittel, in der Tierernährung, für Feuerlöscher, die

Phosphatierung von Metallen o.dgl. Je nach Bedarf kann entsprechend das Harnstoff-phosphat verkauft oder gereinigte Phosphorsäure daraus hergestellt werden.

In der zweiten Stufe wird das Harnstoff-phosphat mit Salpetersäure umgesetzt, wobei Phosphorsäure und Harnstoff-nitrat nach folgender Reaktion entsteht:



Das Harnstoff-nitrat ist ein weißer, kristalliner Feststoff, der hinreichend schwer löslich ist, um seine Abtrennung durch Filtration, Absaugen oder Zentrifugieren von der gereinigten Phosphorsäure zu ermöglichen. Es ist dabei günstig, einen Teil der Phosphorsäure in das Reaktionsgemisch zurückzuführen; dieser Anteil wird so gewählt, daß das Gewichtsverhältnis von zurückgeführter Phosphorsäure und Harnstoff-phosphat zwischen 0,4 und 3 liegt, vorzugsweise in der Nähe von 1. Vorzugsweise werden stöchiometrische Mengen an Salpetersäure eingesetzt; in manchen Fällen ist es allerdings wünschenswert, die Salpetersäure in einem Überschuß einzusetzen, da sie die Löslichkeit des Harnstoff-nitrats verringert.

Das abgetrennte Harnstoff-nitrat wird mit Wasser gewaschen, das vorzugsweise eine Temperatur von 0 - 5 °C aufweist, um eine zu starke Auflösung des Harnstoff-nitrats zu vermeiden. Es wird dabei insbesondere Wasser in einer Menge von etwa 20 Gew.-% bezogen auf das rohe Harnstoff-nitrat verwendet. Das erhaltene Harnstoff-nitrat kann durch Überführen in stickstoffhaltige Lösungen zur Herstellung flüssiger Düngemittel leicht und günstig verwendet werden.

Es stellt einen besonderen Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens dar, daß alle entstehenden Nebenprodukte günstig verwendet werden können.

Die Erfindung wird im folgenden anhand eines Beispiels näher erläutert.

In einen Mischer werden 1818 g Phosphorsäure mit 54,5 % P_2O_5 und folgender Zusammensetzung (in %)

| | |
|--------|------|
| F | 0,49 |
| SO_4 | 3,38 |
| Ca | 0,54 |
| Mg | 0,33 |
| Fe | 0,09 |
| Al | 0,17 |

sowie 845 g Harnstoff mit 46 % N, 2540 g rückgeführte Mutterlaugen sowie 500 g rückgeführte Waschwässer eingebracht. Das Gewichtsverhältnis von rückgeführten Mutterlaugen und Phosphorsäure beträgt etwa 1,7. Es wird 1 h bei einer Temperatur von etwa 18 °C umgesetzt und anschließend zentrifugiert, wobei 1980 g rohes Harnstoff-phosphat abgetrennt werden und 3723 g Mutterlaugen mit 316 g Stickstoff und 815 g P_2O_5 anfallen. 2540 g dieser Mutterlaugen werden in den Mischer zurückgeführt. Das rohe Harnstoff-phosphat wird auf der Zentrifuge bzw. unter Absaugen mit einer gesättigten Lösung von Harnstoff-phosphat gewaschen, die durch Auflösen von 254 g gereinigtem Harnstoff-phosphat in 229 g Wasser erhalten wurde. Nach der Abtrennung werden 1980 g gereinigtes Harnstoff-phosphat erhalten, von denen 254 g zur Herstellung der Waschlösung verwendet werden. Das gereinigte Harnstoff-phosphat (1726 g) wird mit 1223 g

53 %ig r Salpetersäure zusammen mit 1726 g rückgeführter Phosphorsäure in einen Mischer eingebracht. Das Gewichtsverhältnis von rückgeführter Phosphorsäure und Harnstoffphosphat beträgt etwa 1. Es wird 1 h umgesetzt und zentrifugiert. Es werden 2980 g Phosphorsäure mit 43 % P_2O_5 und 1695 g rohes Harnstoff-nitrat erhalten. Das Harnstoff-nitrat wird auf der Zentrifuge bzw. unter Absaugen mit 420 g Wasser von 0 °C gewaschen. Man erhält 625 g Waschwasser mit 460 g P_2O_5 , das der gereinigten Phosphorsäure zugesetzt wird.

Auf diese Weise werden schließlich 1490 g Harnstoffnitrat und 1879 g Phosphorsäure mit 39,5 % P_2O_5 und folgender Zusammensetzung erhalten:

| | |
|--------|-------|
| F | 0,03 |
| SO_4 | 0,02 |
| Ca | 0,01 |
| Mg | 0,02 |
| Fe | 0,01 |
| Al | 0,01. |

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von auf nassem Wege erhalten Phosphorsäure, gekennzeichnet durch folgende Schritte:

1. Stufe:

Umsetzung der Phosphorsäure mit Harnstoff, Ausfällung des kristallinen Harnstoff-phosphats und dessen Abtrennung von den Mutterlaugen sowie

2. Stufe:

Umsetzung des Harnstoff-phosphats mit Salpetersäure, Ausfällung des Harnstoff-nitrats und dessen Abtrennung von der gereinigten Phosphorsäure.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristallisation des Harnstoff-phosphats bei einer Temperatur von 0 - 25 °C vorgenommen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristallisation des Harnstoff-phosphats bei einer Temperatur von 15 - 20 °C vorgenommen wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Stufe soviel Mutterlaugen in das Reaktionsgemisch rückgeführt werden, daß das Gewichtsverhältnis von Mutterlaugen und Phosphorsäure zwischen 0,5 und 2,5 liegt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Mutterlaugen und Phosphorsäure zwischen 1,5 und 2,0 liegt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß in der zweiten Stufe soviel Phosphor-

säure in das Reaktionsgemisch rückg führt wird, daß das Gewichtsverhältnis von rückgeführter Phosphorsäure und Harnstoff-phosphat zwischen 0,4 und 3 liegt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Phosphorsäure und Harnstoff-phosphat in der Nähe von 1 liegt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Harnstoff-phosphat in der zweiten Stufe mit Wasser einer Temperatur von 0 - 5 °C gewaschen wird.